Ueber die Configuration

der

Aldoxime und der γ-Ketoximsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der hohen philosophischen Facultät der

Universität Basel

vorgelegt von

Walter Dollfus

aus

Chemnitz (Sachsen).

1892 ?

Buchdruckerei Max Lohse, Chemnitz.

Ueber die Configuration

der

Aldoxime und der γ-Ketoximsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der hohen philosophischen Facultät der

Universität Basel

vorgelegt von

Walter Dollfus

aus

Chemnitz (Sachsen).

Buchdruckerei Max Lohse, Chemnitz.

Vorliegende Arbeit wurde im S.S. 1891 und W.S. 1891/92 auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. HANTZSCH im chemischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums zu Zürich ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer für die freundliche, unermüdliche Unterstützung, die er mir dabei zu Teil werden liess, ebenso Herrn Professor Dr. H. GOLDSCHMIDT für manchen bereitwillig erteilten praktischen Wink, meinen herzlichsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen, ist mir angenehme Pflicht.

I.

Ueber die Configuration der Aldoxime.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548828_0092

Nach der Theorie von HANTZSCH und WERNER können Körper mit Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff in 2 stereoisomeren Formen auftreten, da in diesem Falle die 3 Valenzen des Stickstoffatoms nicht in einer Ebene liegen, sondern vielmehr nach den Ecken eines Tetraeders hin gerichtet sind, dessen vierte Ecke vom Stickstoffatom selbst eingenommen wird. So können also Körper von der allgemeinen Formel $\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}\!>\!C=N-Z$ in 2 Configurationen:

$$\begin{matrix}X-C-Y\\ \quad\|\\ \quad N-Z\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}X-C-Y\\ \quad\|\\ \quad Z-N\end{matrix}$$

bestehen.

Das einfachste hierher gehörige Beispiel bieten die Aldoxime

$$\begin{matrix}X\\H\end{matrix}\!>\!C=N-OH$$

in den beiden Configurationen:

$$1)\ \begin{matrix}X-C-H\\ \quad\|\\ \quad HON\end{matrix} \quad \text{und} \quad 2)\ \begin{matrix}X-C-\!-H\\ \quad\|\\ \quad NOH\end{matrix}$$

Die Aldoxime der ersteren Configurationsformel wurden früher als α-, die der zweiten als β-Oxime bezeichnet. Jetzt werden sie nach HANTZSCH'S Vorschlage zweckmässiger, je nachdem das Oximhydroxyl dem typischen Aldehyd-H-Atom ab- oder zugeneigt ist, als Antialdoxime und Synaldoxime unterschieden.

Das älteste und bekannteste Beispiel derartiger Stereoisomeren liegt in dem Benzaldoxim $C_6H_5—C(NOH)H$ vor. Das von PETRACZEK[1]) zuerst erhaltene und Jahre hindurch einzig bekannte Benzaldoxim ist ölig.

E. BECKMANN[2]) erhielt aus ihm, Anfangs durch Stehenlassen mit conz. Schwefelsäure, hierbei nur in schlechter Ausbeute, ein festes Isomeres. Dasselbe entsteht nach seinen späteren Versuchen quantitativ beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die absolut ätherische Lösung des öligen Oxims. Dabei scheidet sich zunächst ein festes Chlorhydrat von der Formel $C_6H_5—CHNOH.HCl$ ab, das beim Behandeln mit Sodalösung unter Abspaltung der Salzsäure völlig glatt in das feste Isomere übergeht.

BECKMANN sowohl, als auch VICTOR MEYER und AUWERS, welche letzteren sich hauptsächlich mit der Untersuchung der isomeren Benzildioxime befasst hatten, hielten zunächst die Existenz der beiden Benzaldoxime für einen Fall von Structurisomerie, veranlasst durch verschiedene Constitution der Gruppe NOH. Nach BECKMANN sollte das gewöhnliche Benzaldoxim die normale Gruppe $=N—OH$, das Isoderivat die abnorme Gruppe $<\begin{matrix}NH\\|\\O\end{matrix}$ enthalten; danach war

$$\underbrace{C_6H_5—CH=N—OH}_{\text{sogn. } \alpha \text{ Benzaldoxim}} \quad \text{und} \quad \underbrace{C_6H_5—CH<\begin{matrix}NH\\|\\O\end{matrix}}_{\text{sogn. } \beta \text{ Benzaldoxim.}}$$

Die BECKMANN'SCHE Structurformel $C_6H_5—CH\begin{matrix}—NH\\O\end{matrix}$ liess also das sogenannte β Benzaldoxim gewissermassen

[1]) B. B. XV. 2785.
[2]) B. B. XX. 1766.

als eine Zwischenform zwischen Benzaldoxim und Benzamid erscheinen:

$$C_6H_5—CH=NOH,\quad C_6H_5CH\overset{\diagup O \diagdown}{—}NH,\quad C_6H_5—CO—NH_2,$$

allein damit stand sein Verhalten im Widerspruch; denn während es demnach besonders leicht, oder doch jedenfalls leichter als sein Isomeres in Benzamid übergehen sollte, spaltet es im Gegenteil leicht H_2O ab und liefert dabei Benzonitril $C_6H_5—C\equiv N$:

$$C_6H_5—CH=NOH \quad = \quad H_2O + C_6H_5—C\equiv N.$$

H. GOLDSCHMIDT[1]) war der Erste, der sich entschieden für die Identität der Structurformel beider Benzaldoxime aussprach und zwar auf Grund ihres Verhaltens gegen Phenylcyanat. Damit reagiren beide Benzaldoxime als OH Verbindungen, d. i. als ächte Oxime und geben zwei verschiedene Additionsproducte, nämlich Phenylcarbaminsäurerester nach der Gleichung:

$$C_6H_5—N=CO+HO—N=CH—C_6H_5 \quad =$$
$$C_6H_5—NHCO—O—N=CH—C_6H_5.$$

Ferner wandelt sich das Additionsproduct des β-Benzaldoxims unter ganz ähnlichen Bedingungen (durch Salzsäuregas) in das des α-Oxims um, unter welchen β- in α-Oxim übergeht.

Nach BECKMANN müsste nun dem Additionsproduct des sogen. β-Benzaldoxims die Formel

$$C_6H_5—\underset{\diagdown O \diagup}{CH—N}—CO—NH—C_6H_5$$

zukommen und mit dieser wäre eine derartige Umwandlung d. i. eine intramoleculare Umlagerung in

$$C_6H_5—CH—N—OCO—NH—C_6H_5$$

[1]) B. B. XXII 3113.

völlig undenkbar. GOLDSCHMIDT folgert daher vielmehr, dass beide Oxime ein und dieselbe Structurformel

$$C_6H_5CH = NOH$$

besitzen und schliesst seine bemerkenswerte Abhandlung mit den Worten: „Vielleicht liegt thatsächlich eine Art von stereochemischer Isomerie vor, welche jedoch durch die bisher bekannt gewordenen Hypothesen ihre Deutung nicht findet."

Auf diese bisher unerklärlichen Isomeriefälle des Benzaldoxims und einiger anderen aromatischen Aldoxime warf die oben erwähnte Theorie von HANTZSCH und WERNER[1] Licht. Dieselbe erklärt alle Eigenschaften derselben völlig befriedigend und hat das Gebiet derartiger Isomeren ungemein erweitert.

Gleichzeitig mit der Aufstellung dieser Theorie sind auch die Wege angegeben worden, um die Configuration stereoisomerer Aldoxime zu bestimmen.

Nach HANTZSCH und WERNER sind dieselben alle in den beiden Configurationen zu unterscheiden als:

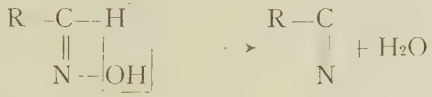
Antialdoxime		Synaldoxime
R—C—H ‖ HON	und	R—C—H ‖ NOH

Die letzteren enthalten das Aldehydwasserstoffatom und das Oximhydroxyl in Nachbarstellung. Da nun nach dem stereochemischen Princip der Configurationsbestimmung nur die räumlich benachbarten Atome bez. Gruppen eines Molecüles mit einander reagiren, da z. B. nur die Maleinsäure mit räumlich benachbarten Carboxylen H_2O abspaltet und Anhydrid bildet:

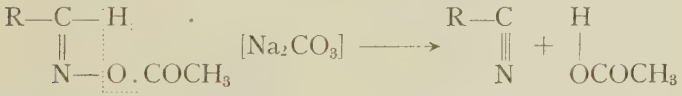
$$\begin{matrix} H—C—COOH \\ \| \\ H—C—COOH \end{matrix} = \begin{matrix} H—C-\!-CO \\ \| \quad > O + H_2O \\ H—C—CO \end{matrix}$$

[1] B. B. XXIII. 3113.

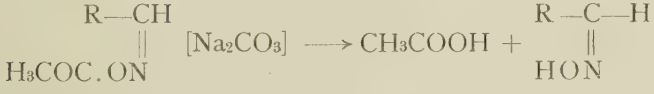
so zerfallen auch nur diese „Synaldoxime“ leicht in Wasser und die zugehörigen Säurenitrile:



Allerdings reagiren in der Regel nicht die Aldoxime selbst in diesem Sinne, sondern meist, bezw. leichter ihre Säurederivate und speciell ihre Acetate, welch letztere man nach dem Verfahren von HANTZSCH durch Behandlung der Oxime mit Essiganhydrid erhält. Dieselben werden bereits beim Behandeln mit Sodalösung bei mittlerer Temperatur in Nitril und die betreffende Säure gespalten:



Die stereoisomeren Säurederivate der Antialdoxime bilden dagegen unter denselben Bedingungen keine Nitrile, sondern verseifen sich bei der Behandlung mit Sodalösung glatt wieder rückwärts zu den ursprünglichen Oximen:

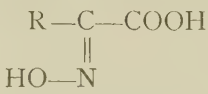


Hiernach ergab sich, dass das ölige, bisherige α-Benzaldoxim das Benzantialdoxim C_6H_5CH (HON), das jüngst entdeckte feste, bisherige β-Benzaldoxim, das Benzsynaldoxim C_6H_5CH (NOH) darstellt. —

Genau ebenso wie die Configuration der Aldoxime lässt sich auf diesem Wege die der ihnen nahe verwandten α-Ketoximsäuren, der „Aldoximcarbonsäuren“ bestimmen.

Falls dieselben in Stereoisomeren auftreten, so zerfallen die einen unter den gleichen Bedingungen, d. i. als Acetate, leicht in Nitril, Kohlensäure und Essigsäure, sie sind also Alkylsynketoximcarbonsäuren

Ihre Stereoisomeren, die Alkylantiketoximcarbonsäuren



werden als Acetate R—C—COOH wiederum einfach
‖
CH_3OCON
zu den ursprünglichen Oximen verseift.

Dem zuerst bekannten Isomeriefalle der Benzaldoxime folgte nun rasch eine ganze Anzahl anderer.

E. Beckmann[1]) entdeckte fast gleichzeitig mit H. Goldschmidt die isomeren Para-Anisaldoxime, letzterer sodann die 2 Meta-Nitrobenzaldoxime[2]) und Cuminaldoxime[3]), desgleichen in Gemeinschaft mit K. Kjellin[4]) die 2 Para-Nitrobenzaldoxime.

Erdmann[5]) stellte bei Gelegenheit seiner Arbeit über gechlorte Benzaldoxime sowohl die einfach gechlorten Meta- und Para-Chlorbenzaldoxime, als auch die 2fach gechlorten in ihren stereoisomeren Formen dar.

Doch wurde schon von Beckmann[6]) die Beobachtung gemacht, dass nicht alle aromatischen Aldoxime in den

[1]) B. B. XXIII. 1688.
[2]) „ „ XXIII. 2170.
[3]) „ „ XXIII. 2175.
[4]) „ „ XXIV. 2547.
[5]) Ann. 260.
[6]) B. B. XXIV. 2547.

beiden isomeren Formen im freien Zustande erhältlich sind. So liess sich ein isomeres o-Oxybenzaldoxim (Salicylaldoxim) nicht durch Umlagerung des bisher bekannten gewinnen; ebenso beobachtete ERDMANN[1] das o-Chlorbenzaldoxim nur in einer einzigen Form.

Auch HANTZSCH hatte schon vorher für das einzig bekannte Thiophenaldoxim in physikalischer und chemischer Hinsicht die Parallele mit dem sogen. β-Benzsynaldoxim so durchgeführt, dass dasselbe danach, entsprechend der Configuration:

$$C_4H_3S—C—H$$
$$\|$$
$$NOH$$

als Thiophensynaldoxim erwiesen ist, während das, wahrscheinlich ölige, Thiophenantialdoxim noch fehlt. —

Bei den einfachsten fetten Aldoximen ist Stereoisomerie bisher ebenfalls nicht bekannt geworden; freilich wurde auch nach ihr noch nicht ernstlich gesucht, da aus unten folgenden Gründen die Existenz zweier Formen von vornherein wenig wahrscheinlich war.

Ich habe mich nun auf Veranlassung des Herrn Prof. A. HANTZSCH mit einer systematischen Untersuchung der fetten und aromatischen Aldoxime befasst und festgestellt, ob bezw. wann dieselben in zwei bezw. nur in einer Form auftreten und zugleich auch die Configuration derselben nach der Methode von HANTZSCH bestimmt.

Hiebei hat sich ergeben:

Die Aldoxime der Fettreihe liefern keine Isomeren. Sie bestehen nur in der einzigen Form der Alkylsynaldoxime.

Dieses Ergebniss war von vornherein zu erwarten, denn es war bereits bekannt, dass alle bisher untersuchten

[1] B. B. XXIV. 2547.

Oxime, welche ein Alkyl in unmittelbarer Verbindung mit der Gruppe C = NOH enthalten, also der Formel

$$C_nH_{2n+1}—C=NOH—X$$

entsprechen, nur in einer einzigen Form bestehen und in dieser die Gegenstellung des Alkyl- und des Oximhydroxyls besitzen.

$$C_nH_{2n+1}—\underset{\underset{N—OH}{\|}}{C}—X$$

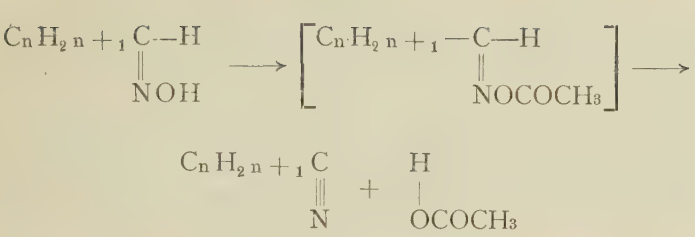
so z. B.

$$\underbrace{CH_3—\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}—COOH}_{\text{Brenztraubensäureoxim} = \text{Methylsynketoximcarbonsäure}}, \qquad \underbrace{CH_3—\underset{\underset{N—OH}{\|}}{C}—C_6H_5}_{\text{Actophenonoxim} = \text{Methylsynphenylketoxim.}} \text{ etc.}$$

Bei den Alkylaldoximen wirkt also das Alkyl ebenfalls so energisch abstossend auf das Oximhydroxyl, dass die Configuration mit Nachbarstellung zwischen Alkyl und Hydroxyl überhaupt nicht beständig ist.

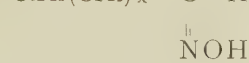
Dass sich die Aldoxime der Fettreihe nicht nach Art des Benzaldoxims umlagern lassen, geht daraus hervor, dass sie beim Behandeln mit Salzsäuregas in absolut ätherischer Lösung zwar krystallisirende Chlorhydrate bilden, aus diesen aber bei der Behandlung mit Sodalösung wieder die ursprünglichen Aldoxime regeneriren.

Die Bestimmung ihrer Configuration als Synaldoxime gründet sich, wie schon erwähnt, auf ihr Verhalten gegen Essiganhydrid. Die Neigung der fetten Aldoxime, besonders ihrer Acetate, in Nitrile überzugehen, ist noch viel grösser, als die der entsprechenden aromatischen Synaldoxime; denn die Aldoxime der Fettreihe liefern überhaupt keine isolirbaren Acetate, sondern zerfallen mit Essiganhydrid selbst unter 0^0 spontan in Essigsäure und Nitrile:



so dass das Essiganhydrid scheinbar einfach H_2O abzuspalten scheint.

Jedoch nicht nur die eigentlichen Aldoxime der Fettreihe zeigen das oben beschriebene Verhalten gegen Salzsäuregas und Sodalösung bezw. gegen Essiganhydrid, sondern auch die aromatisirten Aldoxime der Fettreihe, nur dass hier in vereinzelten Fällen die Acetate isolirt werden können. Dieselben entsprechen gleichfalls der Synconfiguration



Bereits mehrere Jahre vor der Entdeckung isomerer Oxime hatte B. Lach die fetten Aldoxime durch Erhitzen mit Essiganhydrid bezw. Acetylchlorid in Nitrile übergeführt. Selbstverständlich können diese Versuche nicht als bestimmend für die Configuration der fetten Aldoxime gelten, denn bei der erhöhten Temperatur der Reaction hätte sich wohl unter allen Umständen die Abspaltung von H_2O bezw. Bildung von Nitril vollzogen — ganz ähnlich wie man durch Erhitzen nicht nur von Maleinsäure, sondern auch von Fumarsäure ein und dasselbe, der ersteren Säure zugehörige Anhydrid unter H_2O Abspaltung erhält. Es stellt sich eben bei hohen Temparaturen, entsprechend der hierbei gesteigerten Neigung zur Bildung kleinerer Moleküle aus grösseren, stets derjenige Configurationszustand her, welcher sich intramolekular zu zersetzen vermag, also

bei den Dicarbonsäuren die Configuration mit Nachbarstellung der beiden Carboxyle R-C—COOH und bei den
‖
R—C COOH

Aldoximen die mit Nachbarstellung zwischen dem typischen Aldehydwasserstoffatom und dem Oximhydroxyl:

X—C—H
‖
N—OH.

Die Untersuchung der substituirten aromatischen Aldoxime ergab sehr eigentümliche und zum Teil unerwartete Resultate.

Nach dem Verhalten der fetten Aldoxime und der von A. W. SMITH[1] untersuchten, substituirten aromatischen Ketoxime $X—C_6H_4—C=NOH—C_6H_5$, von welchen die Configuration mit Nachbarstellung des substituirten Phenyls und des Oximhydroxyls $C_6H_4X—C—C_6H_5$ fast immer labil
‖
HON

und diejenige mit Gegenstellung dieser Radicale $C_6H_4XC—C_6H_5$
‖
NOH

fast immer stabil ist, hätte man denselben Einfluss der substituirenden Radicale bei den aromatisch substituirten Aldoximen erwarten sollen, so dass die Anti-Configuration $C_6H_4X—C—H$ labil sein, bezw. gar nicht existiren sollte,
‖
HON

während die Syn-Configuration $C_6H_4X—C—H$ stabil und
‖
NOH

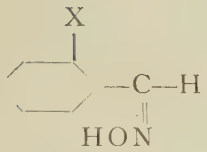
bezw. einzig beständig sein sollte. Dies hätte in erster Linie für die orthosubstituirten Benzaldoxime gelten sollen, da der Einfluss des Orthosubstituenden sich gerade bei den Oximen des Benzophenons besonders stark in diesem

[1] B. B. XXIV. 4025.

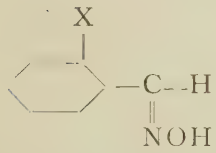
Sinne äussert. Allein bei den Aldoximen hat sich gerade das umgekehrte Verhältniss gezeigt:

Orthosubstituirte aromatische Aldoxime sind bisher stets nur in einer Form gefunden worden und diese gehört zufolge ihres Verhaltens unzweideutig den Anti-Aldoximen zu.

Es ist also wider Erwarten die Configuration



einzig bekannt und die Configuration

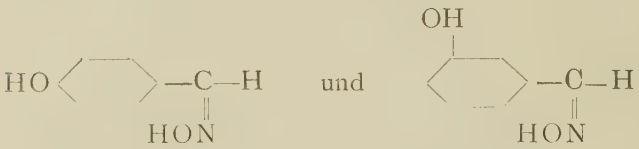


nicht bekannt. Dies wurde bestätigt durch die Untersuchung des o-Chlor-, o-Methoxyl- und o-Toluylaldoxims. Schon vorher hatte übrigens E. BECKMANN das Salicylaldoxim untersucht, nur eine einzige Form desselben gefunden und aus dieser ebenfalls nicht Salicylnitril erhalten.

Eine ähnliche Regelmässigkeit wurde auch bei den in Meta- und Para-Stellung substituirten Aldoximen gesucht, jedoch vergeblich. Die bisherigen Untersuchungen, allerdings auch noch zu wenig zahlreich, haben nur dargethan, dass für die übrigen substituirten aromatischen Aldoxime bestimmte Regeln über den Einfluss der Natur und Stellung der substituirenden Radikale auf die Existenz und Beständigkeit der beiden Configurationen bis jetzt nicht aufgestellt werden können. So existiren z. B. die bisher bekannten Para-substituirten Aldoxime, nämlich p-Nitrobenzaldoxim, p-Anisaldoxim, p-Chlorbenzaldoxim und p-Cuminaldoxim in zwei Isomeren, das von mir neu

untersuchte Paroxybenzaldoxim jedoch nur in einer einzigen Configuration; ebenso kennt man das m-Chlorbenzaldoxim und das m-Nitrobenzaldoxim in beiden Configurationen, das hier neu dargestellte m-Oxybenzaldoxim aber ebenfalls nur in einer einzigen Form.

Wie sich aber bei den übrigen aromatischen, substituirten Aldoximen stets die Anti-Configuration im Vergleich zur Syn-Configuration stabiler gezeigt hat, so entsprechen auch die der Isomerie entbehrenden p- und m-Oxybenzaldoxime, wie die Orthoaldoxime, der in diesem Falle im Vergleich zur Syn-Configuration unendlich stabilen Anti-Configuration



Vielleicht ist es hier nur die besonders kräftig wirkende OH Gruppe, welche die Existenz der Syn-Configuration ganz unmöglich macht.

Es müssten indess noch viel eingehendere Versuche angestellt werden, um die Bedingungen zu ermitteln, welche die Configuration der p- und m-substituirten und besonders auch der schwer zugänglichen diorthosubstituirten Benzaldoxime beeinflussen; jedenfalls spielen hier an sich geringfügige Unterschiede eine sehr viel bedeutendere Rolle als bei den stereoisomeren Ketoximen, was wol auf das Vorhandensein der Gruppe —C—H oder mit anderen Worten

auf den Einfluss des typischen Aldehydwasserstoffatoms zurückzuführen ist. Immerhin kann man sagen, dass, während die Aldoxime der Fettreihe ausschliesslich in der Syn-Configuration bestehen, die aromatischen Aldoxime

umgekehrt als Anti-Aldoxime weitaus stabiler sind, denn wenn beide Formen derselben bekannt sind, so ist die Anti-Configuration stets die stabilere und wenn nur eine einzige Form der beiden theoretisch möglichen existirt, was in der Orthoreihe ausschliesslich der Fall ist, so entspricht diese ebenfalls der Anti-Configuration.

Specieller Teil.

Zur Erläuterung der Configurationsbestimmung der Aldoxime, d. i. ihres Uebergangs in Säurenitrile mögen, besonders im Hinblick auf die in den «Wiener Monatsheften» XII. 410 u. 637 erschienene Mitteilung über Crotonaldoxim noch folgende Bemerkungen dienen:

Beim Erhitzen aller fetten Aldoxime mit Essiganhydrid bezw. Acetylchlorid entstehen, wie schon LACH[1] fand, stets Nitrile. Diese Reaction mag zwar unter Umständen die beste Methode sein, um Aldehyde vermittelst ihrer Oxime in die zugehörigen Säurenitrile überzuführen, besitzt jedoch in dieser Form keinen Wert für die Configurationsbestimmung der Aldoxime. Denn bereits nach den Beobachtungen von HANTZSCH liefern beide Benzaldoxime beim Erhitzen mit Essiganhydrid oder Acetylchlorid Benzonitril und nach meinen später folgenden Untersuchungen zerfällt z. B. auch das Paroxybenzaldoxim, obgleich ein ächtes Anti-Oxim, dennoch beim Kochen mit Essiganhydrid oder Acetylchlorid glatt in Paroxybenzonitril und Wasser, während es bei niederer Temperatur in normaler Weise reagirt und mit Essiganhydrid ein der Anti-Configuration zugehöriges, wolcharacterisirtes Acetat liefert.

1) B. B. XVII. 1572.

Wie im allgemeinen Teile bereits bemerkt, entsteht eben beim Erhitzen von Stereoisomeren stets diejenige Configuration, welche sich intramolecular zu zersetzen vermag, hier also die Syn-Configuration, die in Nitril und Wasser zerfällt:

$$C_nH_{2n+1}C(=NOH)-H \longrightarrow C_nH_{2n+1}C\equiv N + H_2O$$

Daher sind die Versuche zur Configurationsbestimmung der Aldoxime der Fettreihe nur bei niederer Temperatur und unter allfälliger Verdünnung mit Aether anzustellen. Endlich hat man ausschliesslich Essiganhydrid und nicht Acetylchlorid zu verwenden, da letzteres die fetten Aldoxime -- wenigstens zunächst — in gleichmoleculare Mengen von Alkylaldoxim-Chlorhydrat und Fettsäurenitril verwandelt:

$$2\,C_nH_{2n+1}C(=NOH)-H + CH_3COCl = C_nH_{2n+1}C\equiv N + CH_3COOH + C_nH_{2n+1}C(=NOH)-H\,.HCl\,.$$

worauf allerdings durch überschüssiges Acetylchlorid auch das Aldoxim-Chlorhydrat schliesslich in Nitril übergeht.

Von ächten fetten Aldoximen wurden die folgenden untersucht: Acetaldoxim, Propionaldoxim, Iso-Butyraldoxim, Valeraldoxim und Oenanthaldoxim. Das eingeschlagene, in allen Fällen gleiche Verfahren, werde nur beim Acetaldoxim ausführlich beschrieben.

Acetaldoxim. $CH_3-C(=NOH)-H$ Sp. 114—15°.

Acetaldoxim, kürzlich von FRANCHIMONT[1]) in reinem

[1]) Recueil des travaux chimiques des Pays bas X 236.

Zustande in Krystallen vom Fp. 47° erhalten, wurde unter Kühlung mit überschüssigem Essiganhydrid versetzt — ein Ueberschuss von 10% über die berechnete Menge Anhydrid erwies sich in allen Fällen als ausreichend — und das leichtflüssige, farblose Gemisch 1 Tag lang verschlossen stehen gelassen. Eine herausgenommene Probe verflüchtigte sich nach längerem Stehen im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure vollständig; es war also kein, oder zum mindesten kein fassbares Acetat entstanden. Das Gemenge von Oxim und Anhydrid wurde nun mit ziemlich conzentrirter Potaschelösung neutralisirt und wiederholt mit kleinen Mengen Aether ausgeschüttelt. Die vereinigten Aetherextracte wurden dann, zur Entfernung und zum Nachweis allfällig regenerirten Oxims mit Natronlauge gewaschen und mit Chlorcalcium sorgfältig getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers im Wasserbade ging nur reines Acetonitril von Sp. 80—82° über. Beim Ansäuren der zum Waschen des Aetherextractes verwendeten Natronlauge und Extrahiren mit Aether, hinterblieb beim Verdunstenlassen im Vacuum keine Spur von Acetaldoxim. Dasselbe war also bei der beschriebenen Behandlung völlig glatt in H_2O und Acetonitril gespalten worden. Ein annähernd quantitativ angestellter Versuch bestätigte dies:

3,0 g Acetaldoxim ergaben

2,15 g Acetonitril CH_3CN v. Sp. 82°

statt 2,0 g Acetonitril wie berechnet, wobei die Mehrausbeute von 0,15 gr wol auf die Anwesenheit von etwas Wasser zurückzuführen ist.

Propionaldoxim. C_2H_5CH
$\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;|$
$\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;NOH$ Sp. 131°

wurde derselben Behandlung unterworfen; es ergaben unter völlig gleicher Reaction:

3,2 g Propionaldoxim

2,54 g Propionitril C_2H_5CN. Sp. 98—99°

statt 2,4 g Propionitril wie berechnet.

Isobutyraldoxim. C_3H_7CH

NOH Sp. 139—40°

ergab aus 3,01 g Oxim

2,38 g Isobutyronitril C_3H_7CN. Sp. 107—8°

statt 2,4 g Isobutyronitril.

Isovaleraldoxim. $C_4H_9C—H$

NOH Sp. 160—62°

Ebenso aus

3,2 g Valeraldoxim

2,53 g Valeronitril C_4H_9CN Sp. 127°

statt 2,63 g Valeronitril.

Bei dieser Destillation hinterblieb ein geringer braun gefärbter Rückstand im Fractionskölbchen; daher war wol die Ausbeute an Nitril etwas zu niedrig.

Oenanthaldoxim. $C_6H_{13}CH$

NOH Fp. 50°

ergab, ohne ätherische Verdünnung, in Essiganhydrid gelöst,

aus 2,45 g Oenanthaldoxim

2,02 g Oenanthonitril $C_6H_{13}CN$ Sp. 175°

statt 2,11 g Oenanthonitril,

wobei ebenfalls ein kleiner kohliger Rückstand im Kölbchen hinterblieb. Aber auch dieses schwer flüchtige Aldoxim hinterliess nach der Behandlung mit Essiganhydrid in der ätzalkalischen Lösung kein unverändertes Oxim. Die Säurenitrile bilden sich also in allen Fällen vollständig glatt.

Acetylchlorid wirkt ohne Verdünnung mit Aether besonders auf die niederen Aldoxime äusserst heftig ein und bildet leicht vollständig verschmierte Producte. Verdünnt man dagegen mit ziemlich viel — etwa der zehnfachen Menge — absoluten Aethers und träufelt nunmehr vorsichtig Acetylchlorid hinzu, so trübt sich die Flüssigkeit bald unter Ausscheidung eines festen Chlorhydrates von der allgemeinen Formel

$$C_n H_{2n+1} CH$$
$$\|$$
$$NOH . HCl$$

gleichzeitig entsteht aber auch, deutlich am Geruche erkennbares Nitril, so dass, wie oben bereits formulirt, aus 2 Mol. Fettaldoxim und 1 Mol. Acetylchlorid, 1 Mol. Chlorhydrat und 1 Mol. Nitril gebildet werden.

Bequemer gewinnt man die Chlorhydrate, wenn man in die absolut ätherische Lösung der Oxime sorgfältig getrocknetes Salzsäuregas einleitet, wobei sie als weisse, undeutlich krystallisirte Körper ausfallen, oder sich an den Wänden des Gefässes absetzen.

Einzig beim Oenanthaldoxim war auf diesem Wege kein Chlorhydrat zu erhalten; hier krystallisirte nach dem Abdunsten der mit Salzsäuregas gesättigten Aetherlösung das unveränderte Oxim vom Fp. 50° wieder aus. Ebenso lieferte das Oenanthaldoxim auch bei der Behandlung mit Acetylchlorid kein Chlorhydrat, sondern ging glatt in Oenanthonitril über.

Die Chlorhydrate der übrigen Aldoxime wurden nach Beckmann mit Sodalösung zersetzt und auf allfällig gebildete Isomeren untersucht, es liess sich jedoch nirgends ein Unterschied der so dargestellten, von den ursprünglichen Oximen feststellen, natürlich zeigten sie auch dieselben Siedepunkte.

Ganz analog verhalten sich die anschliessend unter-

suchten aromatisirten Aldoxime der Fettreihe: Phenylacetaldoxim, Hydrozimmtaldoxim und Zimmtaldoxim, nur dass bei diesen die Isolirung des Acetates in einem Falle wenigstens — bei Zimmtaldoxim — gelungen ist.

Phenylacetaldoxim $C_6H_5CH_2CH$
$\quad|$
NOH

ist bisher noch nicht beschrieben worden. Das nach der Vorschrift von CANNIZZARO[1]) durch Destillation von phenylessigsaurem Kalk mit ameisensaurem Kalk erhaltene rohe Phenylacetaldehyd lässt sich durch blosse Ueberführung in die Bisulfitverbindung nicht reinigen, bezw. zur Gewinnung von Oxim verwenden, da zugleich noch eine beträchtliche Menge von Ketonen erhalten wird, die ebenfalls, sowol krystallisirte Bisulfitverbindungen, als auch bei der Oximirung feste Ketoxime geben. Das aus den Bisulfitkrystallen wieder abgeschiedene Oel muss durch fractionirte Destillation gereinigt werden. Dabei geht reines Phenylacetaldehyd zwischen 193—95^0 über.

Phenylacetaldehyd wurde in Alkohol gelöst, mit überschüssiger, neutraler Hydroxylaminlösung versetzt und 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Darauf wurde mit Aether ausgeschüttelt und der im ätherischen Extract befindliche Alkohol durch wiederholtes Waschen mit Wasser entfernt. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Verjagen des Aethers hinterblieb das Oxim in wolausgebildeten, spiessförmigen, geruchlosen Krystallen, die auf der Thonplatte mit Ligroin gewaschen und aus Aether umkrystallisirt den Fp. 97–98^0 zeigten.

Stickstoffbestimmung:

Gef.	Ber. für C_8H_9NO
N = 10,21%	10,35%

---

[1]) Ann. 119.

Das Phenylacetaldoxim ist fast nicht löslich in kaltem, ziemlich schwer in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Beim Einleiten trocknen Salzsäuregases in die absolut ätherische Lösung des Oxims, trübt sich dieselbe zunächst milchig und scheidet dann das Chlorhydrat in öligen Tropfen ab, die jedoch bald undeutlich krystallinisch erstarren. Auch dieses Chlorhydrat liefert, mit Sodalösung zersetzt, das Phenylacetaldoxim von Fp. 97—98° zurück.

Phenylacetaldoxim löst sich in Essiganhydrid rasch auf. Die klare Lösung erstarrt nicht beim Stehenlassen über Kalk in Vacuum und riecht beim Neutralisiren mit Sodalösung deutlich nach Benzylcyanid (Phenylacetronitril) $C_6H_5CH_2CN$. Kochte man das durch Ausäthern erhaltene gelbliche Oel mit Natronlauge unter Zusatz von etwas Alkohol längere Zeit, so würden nach dem Ansäuren und Ausschütteln mit Aether, Krystalle von Phenylessigsäure vom Fp. 76° erhalten.

Die Behandlung mit Acetylchlorid liefert gleichfalls das Nitril, neben einer geringen Menge des schon erwähnten Chlorhydrates.

Das Phenylacetaldoxim unterscheidet sich also in keinem Punkte von den ächten Oximen der Fettreihe und besitzt deshalb gleichfalls die

Syn-Configuration: $C_6H_5CH_2—\underset{\underset{NOH}{\|}}{CH}$

Hydrozimmtaldoxim (Phenylpropylaldoxim)

$$C_6H_5CH_2CH_2\underset{\underset{NOH}{|}}{C}—H$$

Hydrozimmtaldehyd wurde nach der Vorschrift von

ETARD[1]) aus Propylbenzol durch Oxydation mit Chromylchlorid erhalten; es siedet rein bei 208°.

Sein Oxim wurde genau wie Phenylacetaldoxim dargestellt, hinterblieb jedoch aus der ätherischen Lösung stets als fast farb- und völlig geruchloses dickflüssiges Oel, das nicht zum Erstarren zu bringen war.

Es war nicht einmal völlig unzersetzt mit Wasserdämpfen flüchtig, sondern ergab dabei ein bräunlich gefärbtes, stark riechendes Oel, wahrscheinlich war es hiebei bereits zum Teil in Nitril und Wasser gespalten worden, im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5—CH_2—CH_2—C(NOH)—H = C_6H_5CH_2CH_2C{\equiv}N + H_2O$$

Beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die absolut ätherische Lösung des Oxims entstand ein festes Chlorhydrat, das als weisses, krystallinisches, sehr voluminöses Pulver ausfiel und beim Titriren mit Natronlauge einen, auf die Formel des Hydrozimmtaldoxim stimmenden HCl Gehalt zeigte.

Gef.	Ber. f. $C_9H_{12}NOCl$
Cl = 19,14%	19,09%

Es zerfällt beim Befeuchten mit Wasser augenblicklich in seine Componenten; aber auch das so gereinigte Oxim bleibt flüssig. Beim Ueberschichten des Hydrozimmtaldoxims mit Essiganhydrid oder Acetylchlorid mischten sich beide Flüssigkeiten rasch und hinterliessen nach längerem Stehen über Kalk- und Schwefelsäure ein angenehm riechendes, gelbbraun gefärbtes Oel. Dasselbe wurde in ätherischer Lösung zuerst mit Sodalösung, sodann mit Natronlauge gewaschen und darauf mit Wasserdämpfen rasch destillirt. Das übergegangene Oel wurde mit Aether

[1]) Ann. de chim. et de phys. [5] XXII. 254.

ausgeschüttet und gut getrocknet. Im Vacuum hinterblieb es als schwach gelblich gefärbtes, sehr angenehm riechendes Oel, welches sich, zufolge der Analyse als Hydrozimmtsäurenitril erwies.

Stickstoffbestimmung

Gef.	Ber. für C_9H_9N
N = 11,35%	10,7%

Auch für das Hydrozimmtaldoxim wäre somit die Syn-Configuration $C_6H_5—CH_2—CH_2—C(=NOH)—H$ nachgewiesen.

Zimmtaldoxim. $C_6H_5CH = CHCH(NOH)$

Zimmtaldoxim wurde bereits von BORNEMANN[1] durch Behandlung von Zimmtaldehydhydrocyanid mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in wässrig-alkoholischer Lösung bei 30—35° dargestellt.

Einfacher kann dasselbe erhalten werden, wenn man Zimmtaldehyd in einem Ueberschuss von starker Natronlauge löst und dazu die anderthalbfache Menge an salzsaurem Hydroxylamin zugiebt, das sich rasch unter Erwärmung löst. Nach etwa eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur, wird in die klargebliebene, gelblichbraun gefärbte Lösung Kohlensäure eingeleitet, wobei zuerst eine geringe Menge einer bräunlichen Schmiere ausfällt, die abfiltrirt wird. Bei weiterem Einleiten von Kohlensäure beginnen nunmehr gelblichweise, haarfeine Nadeln auszukrystallisiren, die abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet werden. Nach den Angaben von BORNEMANN aus heissem Benzol umkrystallisirt, erschien

[1] B. B. XIX. 1512.

das Oxim in rein weissen, spitzen Nadeln vom Fp. 135°. Da aber hiebei viel Substanz verloren geht, so reinigt man das Oxim vorteilhafter durch Waschen mit mässig conzentrirter Essigsäure und nachheriges Nachspülen von kaltem Wasser.

Durch ganz langsames Verdunstenlassen des Lösungsmittels lässt sich das Oxim aus Benzol in ziemlich grossen, bis 1 cm langen, wolausgebildeten, prismatischen, von Pyramidenflächen begrenzten Säulen erhalten.

Das Oxim ist mit Wasserdämpfen flüchtig, wird jedoch dabei bereits teilweise, wie das Hydrozimmtaldoxim, zu Zimmtsäurenitril und Wasser zersetzt.

Das auf mehrfach angegebene Weise erhaltene Chlorhydrat bildet seidenglänzende Nadeln und ergiebt beim Zersetzen mit Carbonatlösung gleichfalls wieder das ursprüngliche Oxim vom Fp. 135°. —

Acetat. $C_6H_5CH{=}CH{-}\underset{\displaystyle NOCOCH_3}{\overset{\|}{C}}{-}H$

Das Acetat des Zimmtaldoxims ist das einzige bis jetzt bekannte Acetat eines fetten Aldoxims, das in freiem Zustande eine Zeit lang beständig ist. Vielleicht hängt diese Stabilität damit zusammen, dass im Zimmtaldoxim die Oximgruppe nicht mit einem ächten Alkoholradikal bezw. mit der Gruppe CH_2, sondern mit dem ungesättigten Radikal —CH = CH— verbunden ist, welches dem Benzolreste bereits näher steht.

Beim Beträufeln des Zimmtaldoxims mit Essiganhydrid verflüssigt sich das Oxim sofort unter Gelbfärbung. Die gelbe Farbe verschwindet allmählig wieder und beim Stehenlassen über Kalk und Schwefelsäure in Vacuum hinterbleibt eine wolausgebildete, fast ungefärbte Krystallmasse, die auf der Thonplatte mit Ligroin rein gewaschen, aus absolutem Aether in langen Prismen von Fp. 69—70°

erhalten wird. Auch das sorgfältigst gereinigte Acetat riecht stets sowol nach Essigsäure, als auch nach Zimmtsäurenitril. Beim Stehenlassen an der Luft spaltet sich das Acetat sehr rasch in Zimmtsäurenitril und Essigsäure und selbst im zugeschmolzenem Rohre zersetzt es sich schon nach wenigen Tagen unter Verflüssigung, was man besonders durch Schütteln beschleunigen kann. Mit warmem Wasser befeuchtet, zerfällt es ebenfalls rasch in Nitril und Essigsäure im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5CH = CH-\underset{\underset{N-O\cdot CH_3CO}{\|\quad\vdots}}{C-H} \longrightarrow C_6H_5CH = CH\underset{\underset{N}{\|\!|}}{C}$$

$$+ CH_3COOH$$

Dass dieser Vorgang quantitativ verläuft, wurde durch Titration der frei gewordenen Essigsäure bestimmt und dadurch zugleich die Formel des Acetates bestätigt

Gef.	Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2$
$C_2H_4O_2$ = 31,63%	31,75%

Auch das Zimmtaldoxim ist demnach nur in einer Configuration und zwar in der eines ächten Synaldoxims,

$$C_6H_5-CH = CH-\underset{\underset{NOH}{|}}{CH}$$

beständig.

Crotonaldoxim. $CH_3-CH = CH-\underset{\underset{NOH}{|}}{CH}$

Während meiner Untersuchungen über die Configuration der Aldoxime der Fettreihe veröffentlichte TITUS SCHINDLER[1]) einige Mitteilungen über Crotonaldoxim.

[1]) Wiener Monatshefte XII. 410 und 637.

SCHINDLER hat auch bereits gefunden, das dieses bei 119—120° schmelzende Oxim bei der Behandlung mit Essiganhydrid und nachher mit Sodalösung in Crotonsäurenitril C_3H_5CN übergeht, dass dem Crotonaldoxim also gleichfalls, wie allen vorhergehenden fetten Aldoximen, die Syn-Configuration zuzusprechen ist.

Dazu bemerkt jedoch SCHINDLER, dass hiebei neben dem Nitril noch ein, in Aether schwer, in Wasser leicht lösliches Oel entstehe, das geruchlos und kein Nitril sei. Er sagt: „Crotonaldoxim geht demnach in der von HANTZSCH vorgeschriebenen Weise behandelt, schon in der Kälte, aber doch nicht glatt in Crotonsäurenitril über".

Da die Erfahrung mich im Verlaufe dieser Untersuchung gelehrt hatte, dass die Nitrilbildung in der Fettreihe stets glatt vor sich geht, so unterzog ich das von SCHINDLER beschriebene Crotonaldoxim der gleichen Behandlung mit Essiganhydrid, wie es ausführlich beim Acetaldoxim beschrieben wurde. Da jedoch die von ihm beobachtete Harzbildung auf eine allzuheftige Reaction hindeutete, so verdünnte ich das Aldoxim zuvor mit der 10fachen Menge an Aether. Die mit einem Ueberschuss von 10% Essiganhydrid zersetzte ätherische Lösung färbte sich nicht und blieb eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die Lösung wurde dann ganz wie die des Acetaldoxims behandelt, lieferte hiebei keine Spur von Harz und ergab bei der Destillation des gebildeten Crotonsäurenitrils völlig glatt:

aus 1,00 g Crotonaldoxim
0,76 g Crotonsäurenitril Sp. 119°
statt 0,80 g wie berechnet.

Beim Ueberschichten des Oxims mit Essiganhydrid ohne ätherische Verdünnug trat allerdings eine geringe Verharzung ein. Die von SCHINDLER beobachtete partielle Verschmierung ist also nur darauf zurückzuführen, dass

unverdünntes Essiganhydrid auf dieses Aldoxim — wol wegen der in ihm vorhandenen Doppelverbindung — besonders energisch einwirkt; im Uebrigen ist damit nachgewiesen, dass bei einer naheliegenden Abänderung der von HANTZSCH vorgeschriebenen, selbstverständlich nicht für alle Oxime in absolut gleicher Weise vorzunehmenden Methode, nach derselben auch die Configuration des Crotonaldoxims eindeutig bestimmt werden kann.

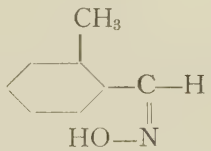
Zimmt- und Crotonaldoxim zeigen zugleich, dass die Configuration der ungesättigten Aldoxime dieselbe ist, wie die der gesättigten. —

Configuration substituirter aromatischer Aldoxime.

a) Von Orthoaldoximen.

o-Toluylaldoxim.

(o) $CH_3C_6H_4—CH=NOH$ =



Das Orthotoluylaldehyd wurde nach den Angaben von ETARD[1]) durch Oxydation von Orthoxylol mittelst Chromylchlorid vom Sp. 200° erhalten, zur Gewinnung seines Oxims in Alkohol gelöst und mit der anderthalbfachen Menge alkalischer Hydroxylaminlösung versetzt. Nach 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur war der Aldehydgeruch völlig verschwunden, worauf der Alkohol zum grössten Teile verdampft, der Rückstand angesäuert und mit Aether extrahirt wurde. Nach dem Verdunsten

1) B. B. XVII. 1467.

des Aethers im Vacuum hinterblieb ein stickstoffhaltiges, geruchloses, bräunliches Oel, das nicht zum Erstarren zu bringen war. Dasselbe wurde zum Zwecke der Reinigung in Aether gelöst und mit verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt. Der Carbonatlösung wurde nach dem Ansäuren und Extrahiren mit Aether eine geringe Menge eines festen, krystallinischen Körpers entzogen, der sich durch seinen Schmelzpunkt als o-Toluylsäure auswies.

Das so gereinigte Oel wurde nunmehr mit Wasserdämpfen destillirt, mit denen es leicht flüchtig ist. Nach dem Ausäthern und Abdunsten des Aethers hinterblieb das Oxim als schwach gelblich gefärbte Krystallmasse, die auf der Thonplatte mit Ligroin gewaschen und nochmals aus Aether umkrystallisirt, rein weiss vom Fp. 48—49° erhalten wurde.

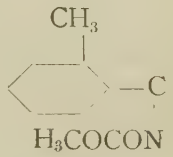
Stickstoffbestimmung

Gef.	Ber. f. C_8H_9NO
N = 10,3%	10,4%

o-Toluylaldoxim ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und heissem Wasser, nicht löslich in kaltem Wasser und Ligroin. In verdünnter Natronlauge löst es sich leicht und bildet ein gut krystallisirendes Natronsalz, nach BECKMANN ein Charakteristicum für Anti-Oxime.

Das auf bekannte Weise erhaltene feste, krystallinische Chlorhydrat liefert beim Zersetzen mit Karbonatlösung das Oxim vom Fp. 48—49° zurück.

Acetat.

$$CH_3C_6H_4CH=NO\,.\,COCH_3 \quad = \quad \text{  }$$

Aus der Lösung des Oxims in Essiganhydrid krystallisirt beim Stehen über Kalk und Schwefelsäure im Vacuum das Acetat aus, welches auf der Thonplatte gereinigt und aus absolutem Aether umkrystallisirt, bei 55—56° schmilzt.

Stickstoffbestimmung.

Gef.	Ber. f. $C_{10}H_{11}NO_2$
N = 8,2%	7,9%

Die Behandlung des Oxims mit Acetylchlorid ergab das gleiche Acetat. Dasselbe ist leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und warmen Wasser. Es kann daraus, im Gegensatz zu den bisher besprochenen Oximen unzersetzt umkrystallisirt werden und verseift sich, in der Kälte sowol, wie in der Wärme nach einander mit Sodalösung, Natronlauge und Ammoniak in jedem Falle glatt zu dem ursprünglichen Oxim vom Fp. 48—49°, ohne eine Spur Nitril zu bilden.

Dem o-Toluylaldoxim bezw. seinem Acetat kommt also die stereochemische Formel:

$$CH_3—C_6H_4—C(=N—OH)—H \quad \text{und} \quad CH_3C_6H_4—C(=N—OCH_3CO)—H$$

zu, dasselbe ist demnach ein ächtes Antialdoxim.

Die Behandlung des Orthotoluylaldoxims mit Phosphorpentachlorid in absolut ätherischer Lösung, führte zu Tolunitril $C_6H_4CH_3CN$ v. Sp. 204°.

---

o-Chlorbenzaldoxim

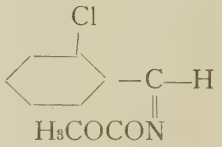
(o) $Cl—C_6H_4—CH=NOH$ =

entsteht nach den Angaben ERDMANN's[1]) aus o-Chlorbenzaldehyd.

Aus dem Chlorhydrat lässt sich durch Zersetzung mit Sodalösung, wie schon ERDMANN beobachtete, das isomere Oxim nicht darstellen. Mit Natronlauge liefert das Oxim gleichfalls ein gut krystallisirtes Natronsalz; mit Essiganhydrid oder Acetylchlorid in bekannter Weise behandelt, ein

Acetat

$$Cl\,C_6H_4\,.\,CH=NO\,.\,COCH_3 \quad = \quad$$



welches zwar schön krystallisirt, aber nicht ganz scharf zwischen 80—85° schmilzt.

Stickstoffbestimmung.

Gef.	Ber. f. $C_9H_8NO_2Cl$
N = 7,35%	7,1%

Dasselbe ist löslich in Aether, Alkohol und heissem Wasser und besonders aus letzterem in schönen, farblosen Spiessen erhältlich. Bei der Verseifung unter den bei Toluylaldoxim angegebenen Bedingungen liefert es kein Nitril, sondern bildet stets das Oxim vom Fp. 75—76° zurück.

Die Ueberführung des o-Chlorbenzaldoxims in Acetat und die Rückbildung desselben in Oxim wurden quantitativ ausgeführt und es ergaben:

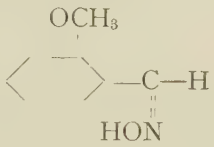
0,52 g Oxim (acetylirt und wieder verseift)
0,505 g Oxim zurück.

[1]) Ann. 260.

o-Chlorbenzaldoxim ist also gleichfalls ein ächtes Anti-Aldoxim.

o-Anisaldoxim Fp. 92°

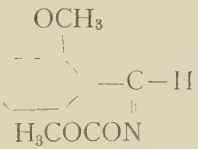
(o) $CH_3O \cdot C_6H_4CH = NOH$ =



Das von H. GOLDSCHMIDT[1]) in Gemeinschaft mit ERNST dargestellte und beschriebene o-Anisaldoxim vom Fp. 92° wurde mir von Herrn Prof. H. GOLDSCHMIDT freundlichst überlassen.

Mit Natronlauge bildet es ein krystallisirtes Natronsalz. Das feste krystallinische Chlorhydrat gibt bei der Zersetzung mit Carbonatlösung das ursprüngliche Oxim zurück.

Acetat



Die beim Ueberschichten des Oxims mit Essiganhydrid oder Acetylchlorid entstandene, schwach gefärbte Lösung erstarrte erst nach 14tägigem Stehen über Kalk und Schwefelsäure im Vacuum; das aus absolutem Aether umkrystallisirte Acetat schmitzt bei 49°.

Stickstoffbestimmung

Gef.	Ber. f. $C_{10}H_{11}NO_3$
N = 7,23%	7,25%

Dasselbe ist löslich und unzersetzt umkrystallisirbar in organischen Lösungsmitteln, mit heissem Wasser jedoch

[1]) B. B. XXIII. 2741.

spaltet es bereits Essigsäure ab unter Rückbildung des ursprünglichen Oxims vom Fp. 92°, ebenso bei der Behandlung mit Alkalien.

Dem o-Anisaldoxim bezw. seinem Acetat kommt also ebenso wie den vorhergehend untersuchten o-substituirten Aldoximen die Anti-Configuration

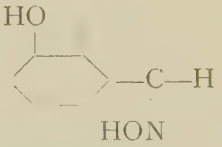
zu.

Dass das Salicylaldoxim nach BECKMANN's[1]) Untersuchungen ebenfalls die analoge Configuration besitzt, wurde bereits im Eingange erwähnt.

Nach den o-substituirten Benzaldoximen wurden noch m- und p-Oxybenzaldoxim in den Kreis der Untersuchung gezogen.

---

m-Oxybenzaldoxim



m-Oxybenzaldehyd wurde nach den Angaben von TIEMANN[2]) aus m-Nitrobenzaldehyd durch Ueberführung in m-Amidobenzaldehyd, Diazotirung desselben und Zersetzung des gebildeten Diazozinnchlorid-Doppelsalzes durch Kochen mit Wasser, in allerdings nur wenig befriedigender Ausbeute erhalten.

Aus dem reinen Aldehyd vom Fp. 104° wurde das Oxim nach der mehrfach beschriebenen Methode dargestellt. Dasselbe wurde zunächst als gelblich gefärbtes, nur äusserst langsam erstarrendes Oel erhalten. Aus ab-

[1]) B. B. XXIII. 2320.
[2]) B. B. XV. 2044.

solutem Aether krystallisirt es in kleinen, strahlig gruppirten Warzen vom Fp. 87—88°.

Stickstoffbestimmung

Gef.	Ber. f. $C_7H_7NO_2$
N = 10,35%	10,2%

Das m-Oxybenzaldoxim ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwieriger in Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin.

Das weisse, sehr voluminöse, krystallinische Chlorhydrat vom Fp. 140° bildet mit Carbonatlösung zersetzt, das Oxim vom Fp. 87—88° zurück.

Acetat (m) $OHC_6H_4—\underset{\displaystyle H_3COCON}{\overset{\displaystyle |}{C}}—H$

Dasselbe wird auf die bekannte Weise in glänzenden Schüppchen erhalten und schmilzt, auf der Thonplatte mit Chloroform gewaschen, bei 122°.

Stickstoffbestimmung

Gef.	Ber. f. $C_9H_9NO_3$
N = 7,64%	7,88%

Dasselbe löst sich leicht in Alkohol und Aether, kann aus heissem Wasser unzersetzt umkrystallisirt werden und liefert, mit Alkalien behandelt, das ursprüngliche Oxim vom Fp. 87—88° zurück.

Um ganz sicher zu sein, dass dieses m-substituirte Oxim kein Isomeres zu bilden vermag, wurde sein Chlorhydrat direct nach der Zersetzung mit Sodalösung in ätherischer Lösung mit Essiganhydrid versetzt. Nach dem Abdunsten des Aethers wurde jedoch auch hiebei das eben beschriebene Acetat vom Fp. 122° gewonnen.

Beim Befeuchten des Oxims mit Acetylchlorid wurde es

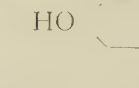
anfänglich gelöst, später jedoch trübte sich die Lösung milchig und schied einen weissen, krystallinischen Körper aus, der sich selbst in einem namhaften Ueberschuss von Acetylchlorid nicht wieder löste und durch seinen Fp. 140° sich als das oben erwähnte Chlorhydrat

$$C_6H_4OHCH = NOH \cdot HCl$$

erwies.

Ebenso wie das o-Oxybenzaldoxim tritt also auch das m-Derivat nur in der Anti-Configuration auf.

p-Oxybenzaldoxim



Fp. 72—73°

wurde nach den Angaben von LACH[1]) dargestellt. Sein Schmelzpunkt wurde um 7—8° höher gefunden, als LACH ihn angiebt, nämlich nicht bei 65°, sondern bei 72—73°. Ausserdem erwähnt LACH nicht, dass das Oxim mit Wasser krystallisirt, beim Stehen über Schwefelsäure verwittert und dabei in ein weisses, amorphes Pulver vom Fp. 112° zerfällt.

Das auf die bekannte Weise und auch beim Stehenlassen des wasserfreien Oxims über Salzsäure im Exsiccator erhaltene Chlorhydrat, schmilzt bei 160—165° unter Zersetzung und bildet mit Carbonatlosung ebenfalls das Oxim vom Fp. 72—73° zurück.

Acetat (p) $HOC_6H_4—C(=N—OCOCH_3)—H$

Das auf mehrfach bereits angegebene Weise mit Essigsäurehydrid gebildete Acetat krystallisirt in glänzenden Tafeln bezw. Nadeln vom Fp. 114—115°.

[1]) B. B. XVI. 1787.

Stickstoffbestimmung

Gef.	Ber. f. $C_9H_9NO_3$
N = 7,74%	7,82%

Es ist unzersetzt umkrystallisirbar aus verdünntem Alkohol und Wasser. Mit Sodalösung zersetzt, bildet es das Oxim vom Fp. 72—73° zurück. Dass in diesem Falle auch nicht vorübergehend ein Stereoisomeres entstand, wurde, wie beim m-Oxim, dadurch nachgewiesen, dass aus dem mit Sodalösung zersetzten Chlorhydrat durch Behandlung der trocknen ätherischen Lösung mit Essiganhydrid ebenfalls nur das ursprüngliche Acetat erhalten wurde.

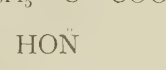
Beim Behandeln des Oxims mit Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur wurde kein Acetat, sondern nur Chlorhydrat vom Fp. 160—165°, aber beim Kochen sowol mit Acetylchlorid, als auch mit Essiganhydrid, farbloses, angenehm riechendes p-Oxybenzonitril erhalten. Die Umwandlung des Oxims in Acetat und die Rückbildung des Oxims beim Verseifen wurde quantitativ durchgeführt; aus 0,63 g Oxim wurde dabei 0,61 g zurück erhalten — ein genügender Nachweis dafür, dass es ebenfalls der Anti-reihe zugehört.

II.

Ueber die Configuration von γ-Ketoximsäuren.

Die Oxime von α-Ketonsäuren bestehen, wie HANTZSCH[1]) nachgewiesen hat, unter gewissen Bedingungen in den beiden stereoisomeren Configurationen:

Dies ist beispielsweise der Fall, wenn $X = C_6H_5$, also bei dem Oxim der Phenylglyoxylsäure (Phenylketoximcarbonsäure). Indess ist bereits die Phenylantiglyoximcarbonsäure



sehr labil und die Oxime der Thienyl- und Methylglyoxylsäure (Brenztraubensäure) lassen sich überhaupt nicht mehr in der Anticonfiguration erhalten; sie existiren nur in der, den Synaldoximen entsprechenden Form als

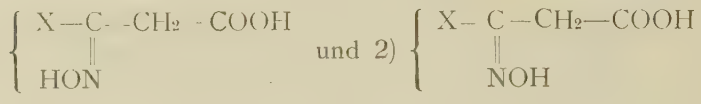
Thienylsynketoximcarbonsäure — Methylsynketoximcarbonsäure

eine Thatsache, die nur darauf zurückgeführt werden kann, dass hier, wie auch in zahlreichen andern Fällen, durch das Thienyl und besonders durch das Methyl das Oximhydroxyl energisch abgestossen wird.

Bei den Oximen der einbasischen β-Ketonsäuren sind

[1]) B. B. XXIV. 36.

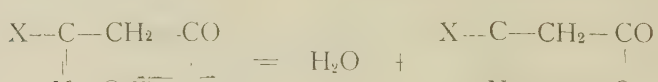
diese Verhältnisse noch mehr zu Ungunsten der Anticonfiguration verschoben. Dieselben bestehen nach HANTZSCH[1]) nirgend in den zwei denkbaren Configurationen



(X = CH_3 oder C_6H_5)

ja überhaupt nicht einmal in freiem Zustande.

Die β-Ketoximsäuren verhalten sich vielmehr ganz wie die γ-Oxysäuren; wie diese innere Ester d. i. Lactone liefern, so erzeugen auch die β-Ketoximsäuren spontan unter Wasseraustritt zwischen dem Oximhydroxyl und dem Hydroxyl des Carboxyls innere Ketoximsäureanhydride, indem in beiden Fällen ein fünfgliederiger Ring entsteht. Diese Anhydrisirung ist natürlich nur dann möglich, wenn sich die beiden, mit einander reagirenden Hydroxyle auf derselben Seite der Verbindungsaxe zwischen dem Kohlenstoff- und dem Stickstoffatom befinden



Die so entstandenen Producte hat CLAISEN als „Isoxazolone", HANTZSCH etwas prägnanter als „Synoxazolone" bezeichnet und sie beweisen durch die Leichtigkeit ihrer Bildung, dass sich die freien β-Ketoximsäuren von der Raumformel 2) ableiten, dass sie also Synketoximcarbonsäuren sind. Die Neigung zur Anhydrisirung beeinflusst die räumliche Atomgruppirung so sehr, dass die Anticonfiguration, welche schon bei den α-Ketoximsäuren nur unter gewissen günstigen Bedingungen als sehr labile Form auftritt, hier überhaupt verschwindet. —

[1]) B. B. XXIV. 496.

Die Untersuchung der γ-Ketoximsäuren auf das Vorhandensein von Stereoisomerie und auf ihre Configuration, hat mich zu folgenden Resultaten geführt:

γ-Ketoximsäuren bestehen nur ganz ausnahmsweise in Stereoisomeren, von denen die eine Configuration alsdann ausserordentlich labil ist.

Dies ist der Fall bei dem Oxim der Benzoylpropionsäure, der Phenylketoximpropionsäure

$$C_6H_5—C = NOH—CH_2—CH_2—COOH,$$

deren „Nebenform“ in freiem Zustande, bereits bei gewöhnlicher Temperatur, sehr rasch in das normale Oxim übergeht. Bei keiner der übrigen Ketoximsäuren wurde etwas Aehnliches beobachtet.

Das Oxim der Lävulinsäure (Methylketoximpropionsäure) besteht nur in einer Form, in Uebereinstimmung mit den von ERDMANN[1]) untersuchten Oximen der Benzallävulinsäure und der Benzyllävulinsäure. Die Configuration des Lävulinsäureoxims liess sich zwar auch durch besonders angestellte Versuche nicht direkt bestimmen, — weil die typischen Reaktionen überhaupt versagten — indessen ist es, wegen der Analogie mit α- und β-Ketoximsäuren und besonders wegen der Anziehung des Oximhydroxyls durch das Carboxyl und seiner Abstossung durch das Methyl, so gut wie sicher, dass das Oximhydroxyl sich auf derselben Seite der Verbindungsaxe befindet, wie das Carboxyl, dass also die begünstigten, bezw. einzig existirenden Formen der γ-Ketoximsäuren die Configuration

$$\begin{array}{l} X-C—CH_2—CH_2—COOH \\ \quad\;\; \| \\ \quad\; NOH \end{array}$$

besitzen.

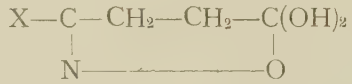
Bei dieser Configuration wäre den γ-Ketoximsäuren

1) Ann. 258 129.

auch die Möglichkeit geboten, innere Anhydride zu bilden und in der That sind solche bekannt, so z. B. das Benzallävulinsäureoxim ERDMANN'S.

Um die Bedingungen dieser Anhydrisirung zu ermitteln, sind ebenfalls besondere Versuche mit dem Oxim der Lävulinsäure und der Benzoylpropionsäure angestellt worden, allerdings resultatlos.

Auch war es ja denkbar, dass diese Oxime bereits an sich auf den Anhydridtypus im Sinne der Formel



zurückzuführen seien. Doch wurde wenigstens bestimmt nachgewiesen, dass diese Auffassung dem Verhalten der Oxime nicht entspricht, denn, der Leitfähigkeit zufolge, sind sie ächte Carbonsäuren mit einer Affinitätsconstanten, welche für ein inneres Anhydrid viel zu gross wäre.

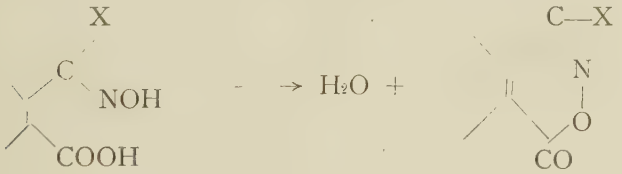
Anhydride bilden sich also bei den gesättigten Ketoximsäuren in der Regel nicht, was um so auffälliger ist, als mehrere ungesättigte bezw. aromatische γ-Ketoximsäuren im freien Zustande nicht nur nicht bekannt sind, sondern ausschliesslich in Anhydridform existiren. So zerfällt z. B. die Acetophenon-o-Carbonsäure spontan in ihr Anhydrid

und die o-Benzoylbenzösäure — nach nicht veröffentlichten Versuchen von Dr. A. MIOLATI — ebenfalls

In diesen Fällen ist, wie es scheint, die spontane Anhydrisirung durch die Anwesenheit des Benzolrings veranlasst, in Folge dessen müssen sich die Gruppen

C=NOH und COOH,

ähnlich wie bei der Maleinsäure, in Nachbarstellung befinden und können daher leicht intramolecular reagiren:

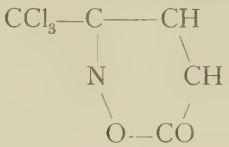


Bei den gesättigten Ketoximsäuren können sich aber die betreffenden Gruppen ausweichen; möglicherweise entspricht die entfernteste, bezw. Gegenstellung derselben dem begünstigten Zustande, so dass deshalb die Anhydridbildung nicht eintritt. Es hat also den Anschein, als ob die ungesättigten, maleinoiden γ-Ketoximsäuren mit benachbarter Stellung der Oxim- und Carboxylgruppen ausschliesslich als Anhydride bestehen, die Uebrigen dagegen nicht oder nur unter noch nicht näher definirbaren, besonders günstigen Bedingungen, wie z. B. die Benzallävulinsäure.

Ein neues Beispiel für den eben erwähnten Fall wurde von mir durch Untersuchung des Verhaltens der Trichloracetylacrylsäure[1]) gegen Hydroxylamin gesucht,

[1]) Ann. 223 170.

denn diese besitzt, zufolge ihrer Spaltbarkeit in Chloroform und Maleinsäure und ihrer Entstehung aus Benzol, die maleinoide oder Syn-Configuration $CCl_3—CO—C—H$
$COOH—C—H$,
hätte also ein inneres Ketoximanhydrid geben können,



indessen waren die Versuche insofern resultatlos, als in Folge secundärer Reactionen überhaupt nicht das normale Oxim, bezw. ein einfaches Derivat desselben, sondern anscheinend ziemlich complicirte Substanzen entstanden.

Specieller Teil.

Oxim der Lävulinsäure = Methylketoxim-propionsäure

$$CH_3-C=NOH\cdot-CH_2-CH_2-COOH,$$

zuerst von Ad. Müller[1] vom Fp. 95—96° erhalten, wird zweckmässig nicht aus Lävulinsäure, sondern aus ihrem Kalksalz durch Umsetzung mit salzsaurem Hydroxylamin dargestellt.

Das Oxim bildet mit Salzsäuregas in ätherischer Lösung ebenfalls ein Chlorhydrat; aus ihm erhält man mit Sodalösung das ursprüngliche Oxim zurück.

Acetat $CH_3C=NOCH_3CO-CH_2-CH_2-COOH$

Beim Ueberschichten mit nur ganz wenig mehr als der berechneten Menge Essiganhydrid, löst sich das Oxim rasch mit schwachgelblicher Farbe. Nach längerem Stehen im Vacuum über Kalk- und Schwefelsäure, erstarrt die Flüssigkeit zu grossen, wasserhellen Krystallen, die auf der Thonplatte mit Ligroin gewaschen, den Fp. 74—75° zeigen. In Acetylchlorid löst sich das Oxim gleichfalls sofort, doch erstarrt die Flüssigkeit selbst bei langem Stehen nicht freiwillig, sondern erst nachdem man mit einer Spur bereits festen Acetates geimpft hat, dann aber ebenfalls zu demselben, bei 74—74° schmelzenden Acetate.

1) B. B. XVI. 1617.

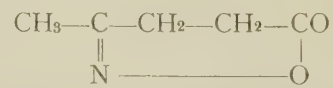
Stickstoffbestimmung

Gef.	Ber. f. $C_7H_{11}NO_4$
N = 8,3%	8,1%.

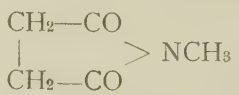
Das Acetat ist unverändert umkrystallisirbar aus Wasser, Alkohol und Aether. Beim Erhitzen für sich auf höhere Temperaturen, spaltet es unter Schwärzung Essigsäure ab und verbreitet einen starken, pyridinähnlichen Geruch. In Soda löst es sich leicht unter Kohlensäureentwicklung und bildet dabei das ursprüngliche Oxim vom Fp. 95—96° zurück.

Alle Versuche, die in der Absicht angestellt wurden, die Configuration dieses Oxims sicher zu bestimmen, ergaben kein entscheidendes Resultat.

Durch Phosphorpentachlorid in ätherischer Lösung konnte es nicht — nach Art der Ketoxime — umgelagert werden, sondern verkohlte hiebei vollständig. Auch mit conzentrirter Schwefelsäure gelangt man nicht zu einem befriedigenden Resultat; das Verhalten ist übrigens bereits bekannt und an sich, besonders aber auch stereochemisch von Interesse. Hiebei entsteht zwar eine H_2O-ärmere Verbindung, aber nicht wie RISCHBIETH[1]) glaubte, das Oximanhydrid, nämlich das γ-Valeroximidolacton



sondern nach BREDT und BÖDDINGHAUS, durch intramoleculare Umlagerung das isomere Methylsuccinimid



Diese Reaction lässt sich, zwar unter Vorbehalt, aber doch ziemlich befriedigend folgendermassen erklären:

1) B. B. XX. 2669.

Das im freien Zustande allein bestehende Lävulinsäureoxim, die Methylsynketoximpropionsäure

$$CH_3—C(=NOH)—CH_2—CH_2—COOH$$

wird durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure zuerst umgelagert in die stereoisomere Methylantiketoximpropionsäure $CH_3—C(=HON)—CH_2CH_2COOH$.

Nunmehr wechseln aber augenblicklich im Sinne von Beckmann's Umlagerung Methyl- und Oximhydroxyl ihre Plätze; es entsteht:

$$HO—C(CH_3)=N—CH_2—CH_2—COOH \quad = \quad OC(CH_3)HN—CH_2—CH_2—COOH$$

also Methylsuccinaminsäure und aus dieser endlich durch Wasserabspaltung

$$CO(CH_3N)—CH_2—CH_2—CO$$

Methylsuccinimid.

Diese Vermuthung wird in gewissem Sinne gestützt durch Beobachtungen an dem, in zwei Isomeren erhältlichen

Oxim der Benzoylpropionsäure = Phenylketoximpropionsäure

$$C_6H_5C(=NOH)—CH_2—CH_2—COOH.$$

Die Benzoylpropionsäure wurde nach dem von Burker[1]) angegebenen Verfahren durch Condensation von Benzol mit Bernsteinsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in befriedigender Ausbeute erhalten.

1) Ann de Chim. et de phys. [5] XXVI. 435.

1) Phenylsynketoximpropionsäure

$$C_6H_5C(=NOH)—CH_2—CH_2—COOH$$

Benzoylpropionsäure wird in verdünnter Natronlauge gelöst und mit der anderthalbfachen Menge des berechneten Gewichtes an salzsaurem Hydroxylamin versetzt. Aus dieser alkalischen Lösung wird, nach mehrstündigem Stehen, durch verdünnte Schwefelsäure das Oxim als weisser Krystallbrei ausgefällt, der abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde. Das Oxim bildet lange, spiessige Nadeln vom Fp. 129°.

Stickstoffbestimmung

Gef.	Ber. f. $C_{10}H_{11}NO_3$
N — 7,31%	7,25%

Das Oxim erhält sich ganz wie das Lävulinsäureoxim als offene Verbindung, indem es Carbonat unter Kohlensäureentwicklung zersetzt. Es ist leicht in Alkohol und Aether, sowie in heissem, kaum in kaltem Wasser löslich.

Das weisse, langsam in Warzen krystallisirende Chlorhydrat giebt beim Behandeln mit Sodalösung das Oxim vom Fp. 129° zurück. Die nach BECKMANN versuchte Umlagerung des Oxims mit Phosphorpentachlorid führte zu gänzlich verschmierten Produkten.

Acetat $C_6H_5—C(=NO—OCCH_3)—CH_2—CH_2—COOH$

Durch Essiganhydrid oder Acetylchlorid ohne Anwendung eines geeigneten Verdünnungsmittels, wird das Oxim vollständig verkohlt. Verdünnt man dagegen mit etwa der zehnfachen Menge an absolutem Aether, so hinterbleibt, nach dem Verdunstenlassen der ätherischen

Lösung über Kalk und Schwefelsäure im Vacuum, ein in zarten weissen Nadeln krystallisirendes Acetat, das mit Ligroin gewaschen und aus absolutem Aether umkrystallisirt, den Fp. 99° besitzt.

Stickstoffbestimmung

Gef.	Ber. f. $C_{12}H_{13}NO_4$.
N = 6,1%	5,96%

Dasselbe lässt sich unzersetzt aus heissem Wasser und verdünntem Alkohol umkrystallisiren, ist in der Kälte ziemlich beständig gegen Carbonatlösung, wird aber beim Kochen mit Soda oder auch mit Wasser allein, in Essigsäure und das ursprüngliche Oxim vom Fp. 129° gespalten.

Bei der Behandlung der Benzoylpropionsäure mit alkalischer Hydroxylaminlösung lässt sich ein Isomeres nicht nachweisen; bei der Digestion mit salzsaurem Hydroxylamin bleibt die Säure unverändert. Dagegen wurde — wider die Erwartung — auf folgendem Wege das Stereoisomere aufgefunden:

Analog wie BREDT und BÖDDINGHAUS durch mehrstündiges Erwärmen des Lävulinsäureoxims mit conc. Schwefelsäure das Methylsuccinimid erhalten hatten, hoffte ich, bei gleicher Behandlung des Oxims der Benzoylpropionsäure zum Phenylsuccinimid zu gelangen. Indess hinterblieb nach längerem Erwärmen des Oxims mit conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade und nachherigem Verdünnen mit Wasser und Ausäthern der Flüssigkeit, nur eine unansehnliche, schmierige Masse, die sich als schwefelhaltig auswies und daher nicht weiter untersucht wurde.

Dagegen erhält man unter etwas anderen Bedingungen das isomere Oxim, die

2) Phenylantiketoximpropionsäure

Lässt man das ursprüngliche Oxim vom Fp. 129° bei gewöhnlicher Temperatur mindestens 2 Tage lang mit conc. Schwefelsäure überschichtet stehen, so löst es sich darin langsam mit schwach gelblicher Farbe. Verdünnt man nun so vorsichtig mit Eiswasser, dass die Temperatur nur ganz wenig über 0° steigt, so fällt ein weisser Krystallbrei aus, der auf der Thonplatte mit Eiswasser gewaschen und rasch getrocknet in der Regel bei 95—96°, einige Male aber auch etwas niedriger schmolz. Eine mit dem frisch bereiteten Oxim vom Fp. 96° vorgenommene Stickstoffbestimmung ergab

Gef.	Ber. f. $C_{10}H_{11}NO_3$
N = 7,35%	7,25%

Dass der Körper wirklich dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie das obige Oxim, geht indess am Deutlichsten daraus hervor, dass der Schmelzpunkt der frisch bereiteten Substanz beim Stehenlassen an der Luft, allmählig bis auf 129°, den des normalen Oxims steigt. Ein quantitativer Versuch zeigte ferner, dass dies ohne die geringste Gewichtsveränderung geschieht; nur ging die Umwandlung des niedrig schmelzenden Oxims in das normale im Exsiccator etwas langsamer vor sich, als an der Luft. Allem Anscheine nach hat man es also hier mit dem ausserordentlich labilen Isomeren des normalen Oxims der Benzoylpropionsäure zu thun, dessen überaus grosse Empfindlichkeit allerdings die Darstellung von Derivaten, (Acetaten und Salzen) vollständig verhindert.

Das Vorhandensein dieser Isomerie beim Oxim der Benzoylpropionsäure und deren Fehlen beim Oxim der Lävulinsäure erklärt sich wol folgendermassen:

Die in beiden Oximen vorhandene Gruppe

$$-CH_2-CH_2-COOH$$

wirkt auf das Oximhydroxyl sehr stark anziehend, so dass für beide Oxime:

$$CH_3—C=NOH—CH_2—CH_2—COOH \quad \text{und}$$
$$C_6H_5—C=NOHCH_2CH_2COOH$$

die Configuration der Synketoximsäuren

$$X—\underset{\underset{NOH}{|}}{C}—CH_2—CH_2—COOH \qquad (X = CH_3 \text{ und } C_6H_5)$$

ausserordentlich bevorzugt ist. Da nun aber andererseits die Configuration $CH_3—\underset{\underset{HON}{\|}}{C}—H$ noch nie,

die Configuration $C_6H_5—\underset{\underset{HON}{\|}}{C}—H$ aber häufig beobachtet

worden ist, da also CH_3 stark abstossend, C_6H_5 aber kräftig anziehend wirkt, so ist das Oxim der Lävulinsäure überhaupt nicht in der Configuration der Methylantiketoximpropionsäure $CH_3=\underset{\underset{HON}{\|}}{C}—CH_2—CH_2—COOH$, das der Benzoylpropionsäure als Phenylantiketoximpropionsäure

$$C_6H_5—\underset{\underset{HON}{\|}}{C}—CH_2—CH_2—COOH$$

wenigstens vorübergehend isolirbar. Jedoch wirkt das Phenyl gegenüber $CH_2—CH_2—COOH$ immerhin so schwach, dass diese zweite stereoisomere Form an der äussersten Grenze der Existenzfähigkeit steht.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Trichloracetylacrylsäure

Die Trichloracetylacrylsäure wurde nach den Angaben

von KEKULÉ[1]) durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Schwefelsäure auf Benzol dargestellt und annähernd in der angegebenen Ausbeute erhalten.

Da sich die Trichloracetylacrylsäure durch Alkalien sofort in Chloroform und Maleinsäure spaltet, so war die Darstellung eines Oxims nach Art der vorhergehenden γ-Ketoximsäuren in alkalischer Lösung kaum zu erwarten. Durch salzsaures Hydroxylamin wird die Säure selbst beim Kochen nicht verändert, dagegen wird sie durch neutrale Hydroxylaminlösung in einen stickstoffhaltigen Körper verwandelt — am besten folgendermassen:

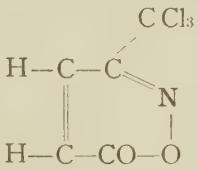
Man versetzt 12 g salzsaures Hydroxylamin in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge (11 g) Natriumäthylat, fügt Aether hinzu, filtrirt vom ausgeschiedenen Chlornatrium ab, löst in der so erhaltenen Lösung von freiem Hydroxylamin 10 g Trichloracetylacrylsäure und lässt, unter fortwährendem Ersatz des verdunstenden Aethers durch Hydroxylaminlösung, im Vacuum stehen. Die Lösung trübt sich erst nach mehrtägigem ruhigem Stehen milchig und scheidet dann langsam mikroskopisch kleine, glänzende Krystallschüppchen von ausserordentlich süssem Geschmack ab, deren Menge durch Zusatz von noch mehr Aether wesentlich vermehrt wird. Die Kryställchen waren im Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich, wurden daher successive mit diesen Flüssigkeiten gewaschen, zeigten aber nie einen scharfen Schmelzpunkt. Gegen 115° begannen sie braun zu werden, gegen 140° wurden sie flüssig.

Analyse:

	I.	II.
N =	12,9 %	12,75 %
C =	23,46	23,85
H =	3,25	3,09
Cl =	29,5	29,6

[1]) Ann. 223 170.

Die Analysen zweier unabhängig von einander bereiteten Producte, stimmten zwar untereinander recht gut überein, indess weder auf das normale Oxim, noch auf



dessen Anhydrid , noch überhaupt auf irgend eine einfache Formel.

Da auch die Beschaffung der Trichloracetylacrylsäure sowol, als auch ihres Hydroxylamin-Derivates äusserst mühselig und zeitraubend war, so wurde von der weiteren Untersuchung dieses Productes abgesehen.

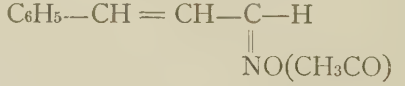
Zusammenstellung der erhaltenen Resultate.

1) Die Zugehörigkeit der Aldoxime der Fettreihe zur Synconfiguration wurde nachgewiesen durch quantitative Ueberführung folgender Aldoxime in Nitrile:

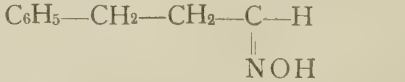
1) Acetaldoxim
2) Propionaldoxim
3) Iso-Butyraldoxim
4) Iso-Valeraldoxim
5) Oenanthaldoxim
6) Crotonaldoxim

2) Die aromatisirten fetten Aldoxime gehören gleichfalls sämmtlich der Reihe der Syn-Aldoxime an. Es wurden neu dargestellt und analysirt:

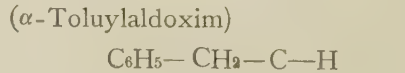
1) Acetat des Zimmtaldoxims Fp. 69—70°



2) Hydrozimmtaldoxim (flüssig)



3) Phenylacetaldoxim Fp. 97—98°
(α-Toluylaldoxim)



Die Configuration des Zimmtaldoxims wurde bestimmt.

$$C_6H_5{-}CH = CH{-}CH$$
$$\|$$
$$NOH$$

3) Von orthosubstituirten aromatischen Aldoximen wurden neu dargestellt:

1) a) o-Toluyaldoxim Fp. 48—49°

$$o\text{-}(OH)C_6H_4{-}C{-}H$$
$$\|$$
$$HON$$

b) Acetat des o-Toluylaldoxims Fp. 56°

$$o\text{-}(OH)C_6H_4{-}C{-}H$$
$$\|$$
$$(H_3COC)ON$$

2) Acetat des o-Chlorbenzaldoxims Fp. 80—85°

$$o\ ClC_6H_4{-}C{-}H$$
$$\|$$
$$(H_3COC)ON$$

3) Acetat des o-Anisaldoxims Fp. 49°

$$o\ OCH_3{-}C_6H_4{-}C{-}H$$
$$\|$$
$$(CH_3CO)ON$$

Die Configuration des o-Chlorbenzaldoxims

$$o\text{-}ClC_6H_4{-}C{-}H$$
$$\|$$
$$HON$$

und des o-Anisaldoxim wurde festgestellt

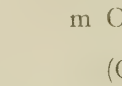
$$o\text{-}OCH_3C_6H_4{-}C{-}H$$
$$\|$$
$$HON$$

Von para und metasubstituirten Aldoximen wurden neu dargestellt:

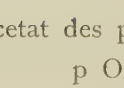
1) a) m-Oxybenzaldoxim Fp. 88°

$$m\text{-}OHC_6H_4{-}C{-}H$$
$$\|$$
$$HON$$

b) Acetat des m-Oxybenzaldoxims Fp. 122°



2) Acetat des p-Oxybenzaldoxims Fp. 115°



Die Configuration des p-Oxybenzaldoxims wurde neu ermittelt.

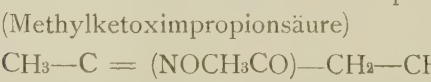
II. Teil.

Es wurden neu dargestellt:

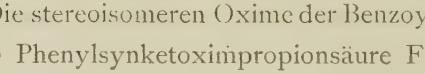
1) Acetat des Lävulinsäureoxims Fp. 75°
(Methylketoximpropionsäure)

2) Die stereoisomeren Oxime der Benzoylpropionsäure:

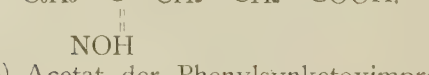
a) Phenylsynketoximpropionsäure Fp. 129°



b) Acetat der Phenylsynketoximpropionsäure
Fp. 99°



c) Phenylantiketoximpropionsäure Fp. 95—96°



3) Das Einwirkungsprodukt von Hydroxylamin auf Trichloracetylacrylsäure, welches kein Oxim ist.

Buchdruckerei
Max Lohse, Chemnitz
Markt 10.